

Docket No.: M1071.1861
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Hiroshi Nagakubo, et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Filed: Concurrently Herewith

For: CONDUCTIVE PASTE, METHOD FOR
MANUFACTURING SOLAR BATTERY,
AND SOLAR BATTERY

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

Country	Application No.	Date
Japan	2002-273151	September 19, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: August 28, 2003

Respectfully submitted,

By Edward A. Meilman
Edward A. Meilman

Registration No.: 24,735
DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &
OSHINSKY LLP
1177 Avenue of the Americas
41st Floor
New York, New York 10036-2714
(212) 835-1400
Attorney for Applicant

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月19日
Date of Application:

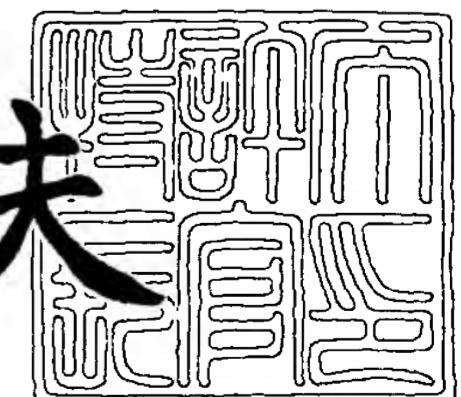
出願番号 特願2002-273151
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-273151]

出願人 株式会社村田製作所
Applicant(s):

2003年 7月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 32-0823

【提出日】 平成14年 9月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 1/22

H01B 1/00

H01L 31/04

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田
製作所内

【氏名】 長久保 博

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田
製作所内

【氏名】 足立 史哉

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代表者】 村田 泰隆

【電話番号】 075-955-6731

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005304

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性ペースト

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A1粉末、ガラスフリット、有機ビヒクル、および該有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子を含有し、該粒子は有機化合物粒子および炭素粒子のうちの少なくとも1種であることを特徴とする、Si太陽電池の裏面電極形成用の導電性ペースト。

【請求項2】 前記有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子の大きさは、平均粒子径で0.5～10μmであることを特徴とする、請求項1に記載の導電性ペースト。

【請求項3】 前記有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子の含有量は、前記A1粉末100重量部に対して1～10重量部であることを特徴とする、請求項1または2に記載の導電性ペースト。

【発明の詳細な説明】

本発明はSi太陽電池の裏面電極形成用の導電性ペーストに関する。

【0001】

【従来の技術】

Si太陽電池の構造としては、例えば図1(a)にその断面構造を示すものがある。Si太陽電池1は、p-Si層2aとn-Si層2bとからなるSiウェハ2と、Siウェハ2のn-Si層2b側に形成された受光面電極3と反射防止膜4と、Siウェハのp-Si層2a側に形成された裏面電極5とからなる。

【0002】

従来より、Si太陽電池の裏面電極として、特に電極形成に伴う加工性を考慮した場合、A1粉末とガラスフリットを有機ビヒクル中に分散させたA1ペーストを使用することが有効な手段である。

【0003】

A1ペーストによる裏面電極5は、次のように形成される。すなわち、まずSiウェハ2のp-Si層2a側全面に、A1粉末5aとガラスフリットを有機ビヒクル中に分散させた導電性ペーストをスクリーン印刷などで塗布し、乾燥させ

る。その後、近赤外線炉にて、大気雰囲気中で、Al粉末の融点すなわち660°C以上の温度で焼成し、有機成分を除去してAl粉末5aを焼結させて膜厚40~100μm程度の裏面電極5を得る。

【0004】

この焼成の際に、裏面電極5付近を拡大した図1(b)に示すように、裏面電極5はp-Si層2aと反応して、接合界面のp-Si層2a側にAl-Si合金層2cが形成され、さらにAl-Si合金層2cを介してp-Si層2aの内部にAlイオンが拡散し、p+電解層2dが形成される。Al-Si合金層2cおよびp+電解層2dは、裏面電極5のp-Si層2aに対するオーム接触性を確保するとともに、長波長光反射効果、電子再結合防止効果、内部電解向上効果などによってSi太陽電池特性を向上させる働きを持つ。

【0005】

これらのSi太陽電池の裏面電極用導電性ペーストについては、従来技術として特許文献1~3に、基本材料構成、有機ビヒクル、ガラスフリット、およびAl粉末に関して、種々の有効な技術が開示されている。そして、これらの技術により、Si太陽電池の裏面電極として、上記したp-Si層に対するオーム接触性を確保するとともに、長波長光反射効果、電子再結合防止効果、内部電解向上効果などのSi太陽電池特性、および電極形成性が向上されている。

【0006】

また、特許文献4には、ペースト材料のAl粉末の一部をSi粒子に置き換えて電極膜の熱膨張率をSiウェハの熱膨張率に近づけることで、Siウェハの反りを抑える方法が開示されている。

【0007】

【特許文献1】

特開平10-247418号公報

【特許文献2】

特開2000-090733号公報

【特許文献3】

特開2001-202822号公報

【特許文献4】

特開2001-313402号公報

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、従来の特許文献1～3に開示されている導電性ペーストを、Siウエハ（基板）の片面の全面に、スクリーン印刷などで塗布し、乾燥、焼成して電極を形成した場合、電極膜の焼成収縮、および電極とSiウエハ界面に形成されるAl-Si合金層とSiウエハとの熱膨張係数の違いにより、図2に示すようにSiウエハに反りが発生した。このSiウエハの反りにより、Si太陽電池セル生産に際して裏面電極形成以後の工程において、搬送時、カセット収納時、加工時などにハンドリングエラーやSiウエハの割れが発生しやすく、製造歩留まりが低下するという問題があった。また、近年、太陽電池の生産性を向上させるため、Siウエハの薄厚化、大面積化が検討されているなかで、このSiウエハの反りを防止することがより一層重要となってきた。

【0009】

なお、特許文献4に開示された導電性ペーストの場合、電極膜の熱膨張率をSiウエハの熱膨張率と同等にしてSiウエハの反りを0とするためには、ペースト材料のAl粉末のほぼ全量をSi粒子に置き換える必要がある。Siウエハの反りを要求レベル以内に抑えるためには、大量のSi粒子を添加する必要があるが、これによって逆に電極特性が低下する。このように、特許文献4に開示された方法は、Siウエハの反りを抑える方法として、まだ不十分である。

【0010】

そこで、本発明の目的は、Si太陽電池の裏面電極用として用いたとき、Si太陽電池の裏面電極としての機能を維持しつつ、焼成時の電極膜の焼成収縮が小さく、Siウエハの反りを抑えることができる導電性ペーストを提供することにある。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

上記目的を達成するため、本発明の導電性ペーストは、Al粉末、ガラスフリ

ット、有機ビヒクル、および該有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子を含有し、該粒子は有機化合物粒子および炭素粒子のうちの少なくとも1種であることを特徴とする、Si太陽電池の裏面電極形成用の導電性ペーストである。

【0012】

そして、前記有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子の大きさは、平均粒子径で0.5～10μmであることを特徴とする。

【0013】

また、前記有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子の含有量は、前記A1粉末100重量部に対して1～10重量部であることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明のSi太陽電池の裏面電極形成用に用いられる導電性ペーストは、A1粉末、ガラスフリット、有機ビヒクル、および該有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子を含有するものであり、該粒子は有機化合物粒子および炭素粒子のうちの少なくとも1種である。

【0015】

そして、導電性ペースト中のA1粉末、ガラスフリット、有機ビヒクルについては、A1ペーストとして一般に用いられているものであれば特に限定されるものではない。すなわち、A1粉末としては、球形、偏平、不定形など種々の形状のものが用いられ、その平均粒径は1～10μm程度のものが好ましい。ガラスフリットとしては、SiO₂-PbO系、SiO₂-B₂O₃-PbO系、Bi₂O₃-SiO₂-B₂O₃系などが用いられる。有機ビヒクルとしては、セルロース系樹脂やアルキッド樹脂などをタービネオール、カルビトール、セルソルブなどに溶解したものが一般的であり、さらに必要に応じて可塑剤、表面処理剤などの添加剤を用いることができる。そして、導電性ペースト中のA1粉末、ガラスフリット、および有機ビヒクルの割合は、一般的には、A1粉末が60～80重量%、ガラスフリットが1～5重量%、有機ビヒクルが15～40重量%程度とされる。

【0016】

また、導電性ペースト中の、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子としては、有機化合物粒子および炭素粒子のうちの少なくとも1種が用いられる。これら粒子は、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性であるため、ペースト中に固体粒子として存在しており、このペーストをSiウエハ（基板上）にスクリーン印刷などで塗布し乾燥させると、これら粒子が分散した塗膜が得られる。その後、この乾燥塗膜を焼成すると、塗膜中に分散していた粒子は燃焼し消失して、微細な空孔が多数形成された構造の電極が得られる。そして、電極の焼成収縮はこの電極内部に存在する多数の微細な空孔によって緩和され、その結果、Siウエハの反りが抑えられる。

【0017】

また、上記した機能を示す粒子としては、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性であり、電極焼成過程にて燃焼して焼失する、有機化合物粒子あるいは炭素粒子であればその効果が得られるが、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などの熱硬化性樹脂の硬化物より形成された合成樹脂粒子が、耐有機ビヒクル溶解性、燃焼性の点で特に好ましい。

【0018】

また、これらの粒子は、球形、偏平、不定形など種々の形状のものを用いることができ、その平均粒径は0.5～10μmであることが好ましい。平均粒径が0.5μm未満の微粒子では、粒子の凝集性が強く、また比表面積が大きく吸油量が多くなるため、ペースト中への均一分散が困難になる場合があり、またペースト粘度が大きく上昇する場合がある。一方、平均粒径10μmを超える粗粒子では、スクリーン印刷で目詰まりがおこって均一な電極膜を形成できない場合があり、また、燃焼が局部的に激しく起きるため、燃焼時の発生ガスにより電極膜が局部的に破壊され外観不良が増加し、電極性能が低下する場合がある。

【0019】

また、これらの粒子のペースト中の含有量はAl粉末100重量部に対して1～10重量部であることが好ましい。Al粉末100重量部に対して1重量部未満では、得られる電極膜中の空孔の占める割合が少なく、電極の焼成収縮を緩和する効果が小さく、効果的なSiウエハの反り防止が得られないことがある。一

方、Al粉末100重量部に対して10重量部を超えると、電極膜中の空孔が多くなりすぎて電極膜の機械的強度が低下したり、燃焼時の発生ガスにより電極膜が破壊され気泡やワレなどの外観不良が発生したり、さらには、電極性能が顕著に低下する場合がある。

【0020】

【実施例】

(実施例1)

まず、平均粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ のAl粉末と、 $\text{SiO}_2-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ のガラスフリットと、エチルセルロース樹脂とアルキッド樹脂を α -テルピネオールに溶解して作製した有機ビヒクルを準備した。また、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子として、表1に示す有機化合物粒子または炭素粒子を準備した。なお、これら粉末(粒子)の平均粒径は、エタノールとイソプロピルアルコールの混合溶剤を分散媒体として、レーザー回折散乱式の粒度分布測定装置を用いて測定した。

【0021】

次に、Al粉末、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを、Al粉末が70重量%、ガラスフリットが3重量%、有機ビヒクルが27重量%となるように秤量し、さらにAl粉末100重量部に対して、表1に示す粒子を5重量部添加し、3本ロールミルで混練して、試料1～4の導電性ペーストを得た。

【0022】

また、比較例として、Al粉末、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを、Al粉末が70重量%、ガラスフリットが3重量%、有機ビヒクルが27重量%となるように秤量し、3本ロールミルで混練して、試料5の導電性ペーストを得た。

【0023】

【表1】

試料	粒子の材質	粒子の平均粒径 (μm)
1	ポリエチレン	5
2	アクリル樹脂	5
3	炭素粒子	5
4	テレフタル酸	5

【0024】

次に、40mm（縦）×20mm（横）にカットした、p-n接合で構成される厚さ350 μm の太陽電池用のSiウェハ（基板）を用意した。その後、このSiウェハのp-Si面側の表面に、試料1～5のペーストをスクリーン印刷によりほぼ全面に塗布し、150℃で乾燥させた。その後、近赤外炉において最高温度700℃で焼成して厚み30 μm の裏面電極を形成し、試験試料をそれぞれ作製した。

【0025】

次に、得られた試験試料、すなわち裏面電極を形成したSiウェハの反り量を測定した。また、裏面電極面の状態を目視にて観察した。これらの結果を表2に示す。なお、Siウェハの反り量は、接触式表面粗さ計を用いて、図2に示すように、試験試料の裏面電極側を下にして上面（Siウェハ面）側のうねりを測定して求めた。試験試料の長手方向の中央部で長さ35mmにわたって測定を行い、測定長の両端を結んだ最底部と中央部付近の最上部の差をSiウェハの反り量とした。

【0026】

【表2】

試料	反り量 (μm)	電極表面状態
1	30	気泡、ワレ等なし
2	25	気泡、ワレ等なし
3	35	気泡、ワレ等なし
4	30	気泡、ワレ等なし
*5	60	気泡、ワレ等なし

【0027】

表2から明らかなように、試料1～4のように、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子を含有する本発明の範囲内のペーストを用いてSiウェハ上に裏面電極を形成した場合、Siウェハの反り量は、Al粉末100重量部に対して5重量部と少量の添加により、上記粒子を含有しない比較例の試料5と比べて、約1/2以下と大幅に抑えられる。なお、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子の種類による顕著な差はないが、アクリル樹脂を用いた場合がやや反りが少ないという傾向を示している。また、焼成後の電極表面状態についても、焼成時に発生する燃焼ガスによる気泡、ワレなどの欠陥は認められず良好である。

【0028】

また、図3に、試料2および試料5の裏面電極断面のSEM写真を示す。(a)が本発明の範囲内の試料2であり、(b)が比較例の試料5である。図3から明らかなように、試料2は、有機化合物粒子の添加により、裏面電極内に多数の微細な空孔(SEM写真中の黒色部)が形成されていることが確認できる。また、試料2のように多数の空孔が形成された場合においても、Si太陽電池の裏面電極としての機能を発現するもととなるAl-Si合金層2cの形成状態は、比較例の試料5と比べて遜色ないことがわかる。したがって、本発明の導電性ペーストにより、従来と同等の、Si太陽電池の裏面電極としての機能が得られているものと判断できる。

【0029】

(実施例2)

実施例1と同じ、A1粉末、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを準備した。また、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子として、平均粒子径が0.3、0.5、1.5、5.0、10 μmのアクリル樹脂をそれぞれ準備した。

【0030】

次に、A1粉末、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを、A1粉末が70重量%、ガラスフリットが3重量%、有機ビヒクルが27重量%となるように秤量し、さらにA1粉末100重量部に対して、上記した粒径の異なるアクリル樹脂をそれぞれ5重量部添加し混練して、試料6～10の導電性ペーストを得た。なお、試料6の導電性ペーストについては、他のペーストと比較して高粘度化が確認された。

【0031】

次に、実施例1と同様にして、Siウェハに裏面電極を形成した試験試料を作製した。その後、実施例1と同様にして、Siウェハの反り量を求め、裏面電極状態を観察した。これらの結果を表3に示す。なお、表3には、実施例1で作製した、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子いずれも含有しない試料5の結果を、比較例として再掲載する。

【0032】

【表3】

試料	平均粒子径 (μm)	反り量 (μm)	電極表面状態
6	0.3	43	気泡、ワレ等なし
7	0.5	35	気泡、ワレ等なし
8	1.5	30	気泡、ワレ等なし
9	5.0	25	気泡、ワレ等なし
10	10	30	気泡、ワレ等なし
*5	—	60	気泡、ワレ等なし

【0033】

表3より明らかなように、試料7～10のように、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子の大きさとしては、平均粒子径で0.5～10 μmの範囲が特に好ましい。

【0034】

(実施例3)

実施例1と同じ、A1粉末、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを準備した。また、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子として、平均粒径が5.0 μm のアクリル樹脂を準備した。

【0035】

次に、A1粉末、ガラスフリットおよび有機ビヒクルを、A1粉末が70重量%、ガラスフリットが3重量%、有機ビヒクルが27重量%となるように秤量し、さらにA1粉末100重量部に対して、アクリル樹脂を0.5、1.0、2.5、5.0、7.5、10重量部添加し混練して、試料11～16の導電性ペーストを得た。

【0036】

次に、実施例1と同様にして、Siウェハに裏面電極を形成した試験試料を作製した。その後、実施例1と同様にして、Siウェハの反り量を求め、裏面電極状態を観察した。これらの結果を表4に示す。なお、表4には、実施例1で作製した、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子いずれも含有しない試料5の結果を、比較例として再掲載する。

【0037】

【表4】

試料	添加量(重量部)	反り量(μm)	電極面状態
11	0.5	45	気泡、ワレ等なし
12	1.0	40	気泡、ワレ等なし
13	2.5	30	気泡、ワレ等なし
14	5.0	25	気泡、ワレ等なし
15	7.5	22	気泡、ワレ等なし
16	10	20	気泡、ワレ等なし
*5	—	60	気泡、ワレ等なし

【0038】

表4より明らかなように、試料12～16のように、有機ビヒクルに難溶解性

または不溶解性の粒子の含有量は、Al粉末100重量部に対して1～10重量部の範囲が特に好ましい。

【0039】

【発明の効果】

以上の説明で明らかなように、本発明の、Si太陽電池の裏面電極に用いられる導電性ペーストは、Al粉末、ガラスフリット、有機ビヒクル、および有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の有機化合物粒子または炭素粒子を含有するものである。

【0040】

そして、有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の有機化合物粒子または炭素粒子は、ペースト中では固体粒子状態で存在し、焼成時に燃焼し消失することにより、電極内に微細な空孔を多数形成する。このため、電極焼成時の電極の焼成収縮がこの電極内部に存在する多数の微細な空孔によって緩和され、その結果、Siウェハ（基板）の反りが抑えられる。

【0041】

したがって、本発明のSi太陽電池の裏面電極形成用の導電性ペーストを用いることにより、Siウェハの反りが抑えられ、Si太陽電池製造時のSiウェハの割れを防いで、製造歩留まりを向上させることができると共に、Siウェハの薄厚化、大面積化の実用化に寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

導電性ペーストを用いて裏面電極を形成したSi太陽電池の断面図であり、(a)はSi太陽電池の全体的な説明図であり、(b)はp-Si層と裏面電極の界面を拡大した説明図である。

【図2】

導電性ペーストを用いて裏面電極を形成したSiウェハの断面図である。

【図3】

導電性ペーストを用いてSiウェハ上に形成した裏面電極の断面SEM写真であり、(a)は本発明の導電性ペーストを用いた裏面電極であり、(b)は比較

例の導電性ペーストを用いた裏面電極である。

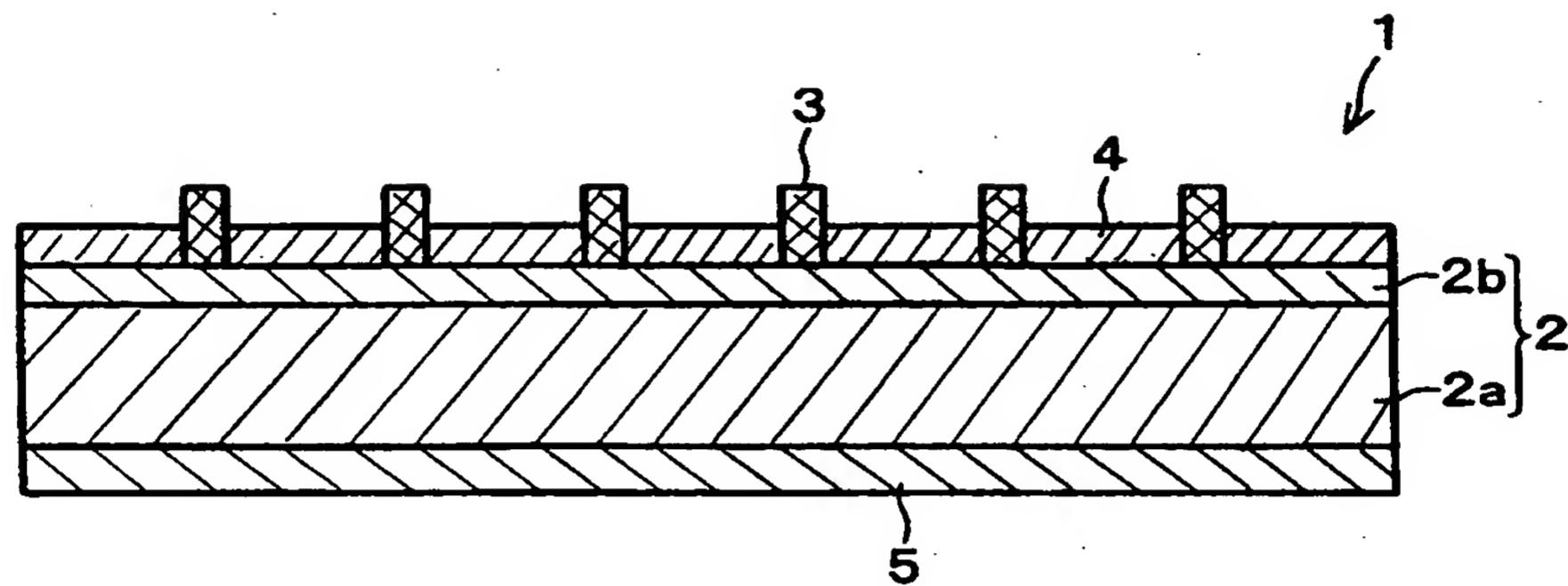
【符号の説明】

- 1 Si 太陽電池
- 2 Si ウエハ
- 2 a n-Si 層
- 2 b p-Si 層
- 2 c Al-Si 合金層
- 2 d p+電解層
- 3 受光面電極
- 4 反射防止膜
- 5 裏面電極

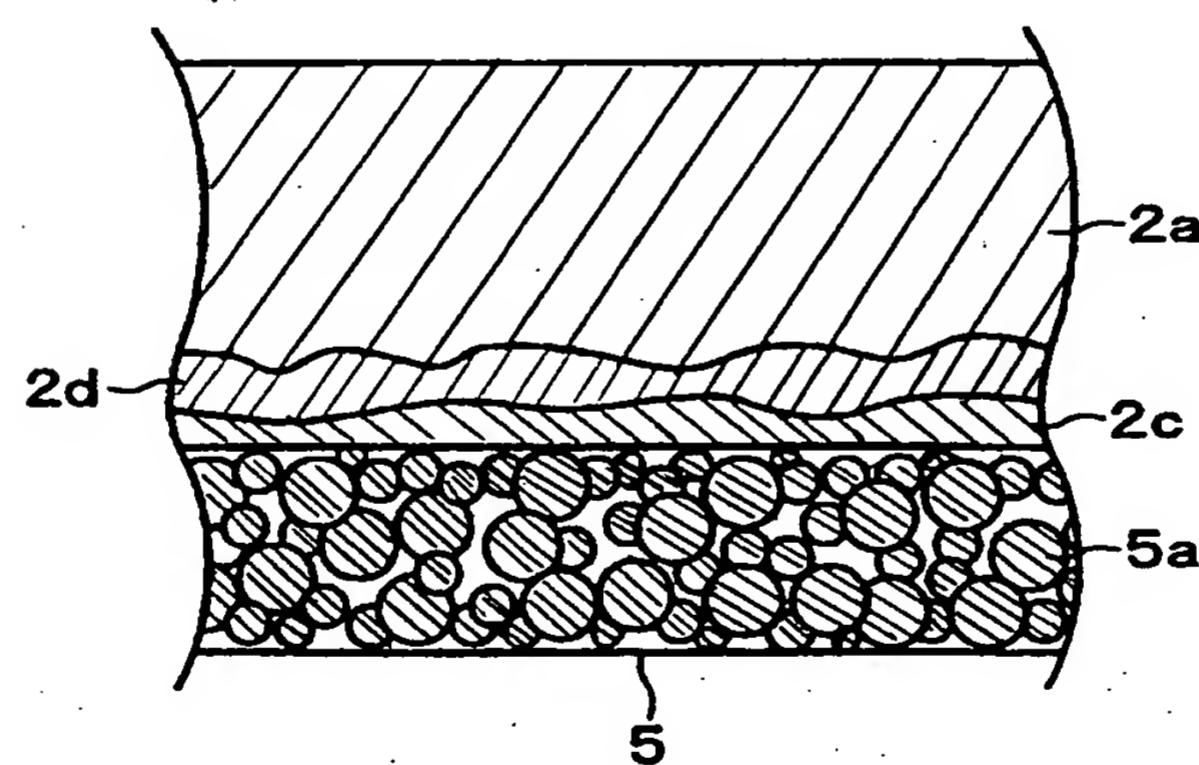
【書類名】 図面

【図1】

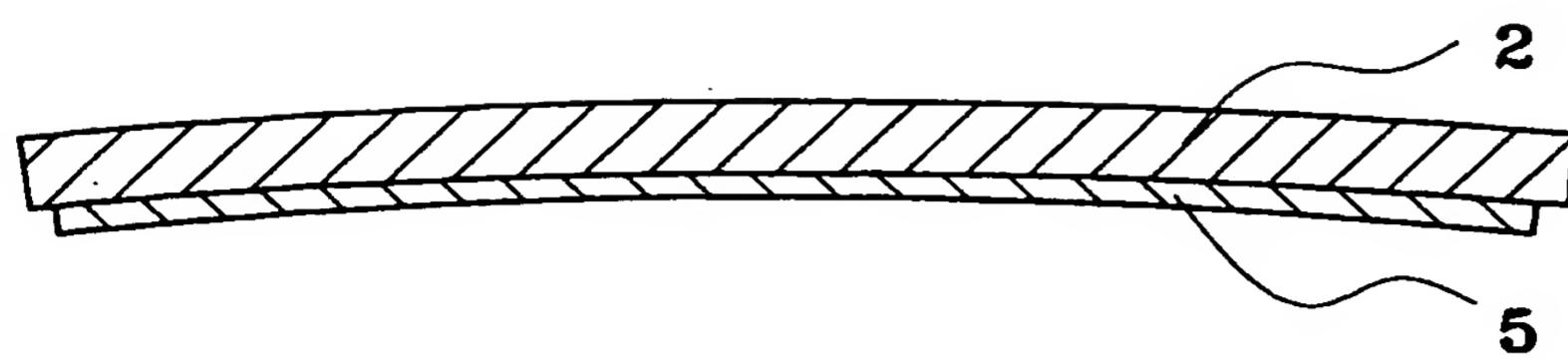
(a)



(b)

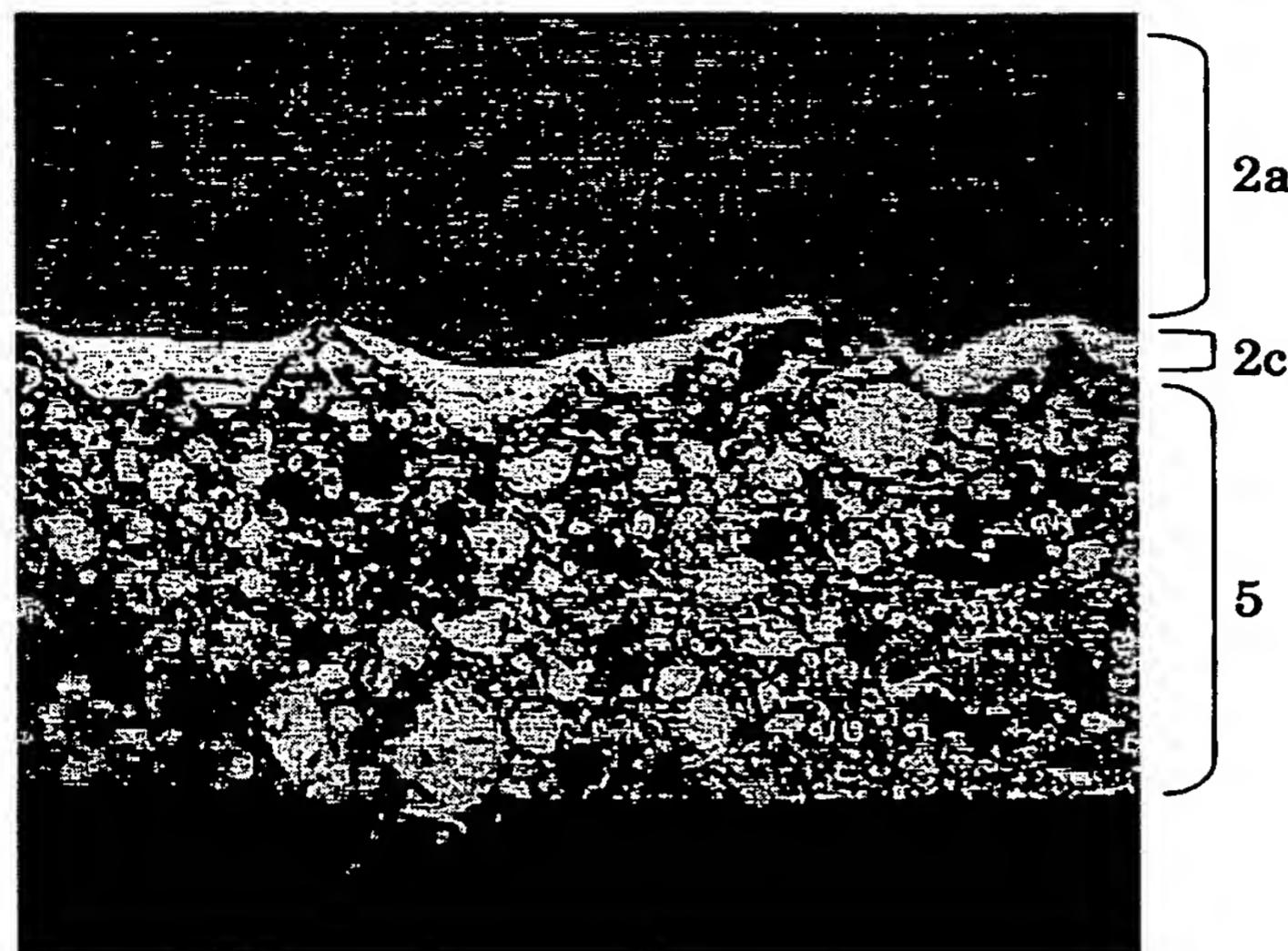


【図2】

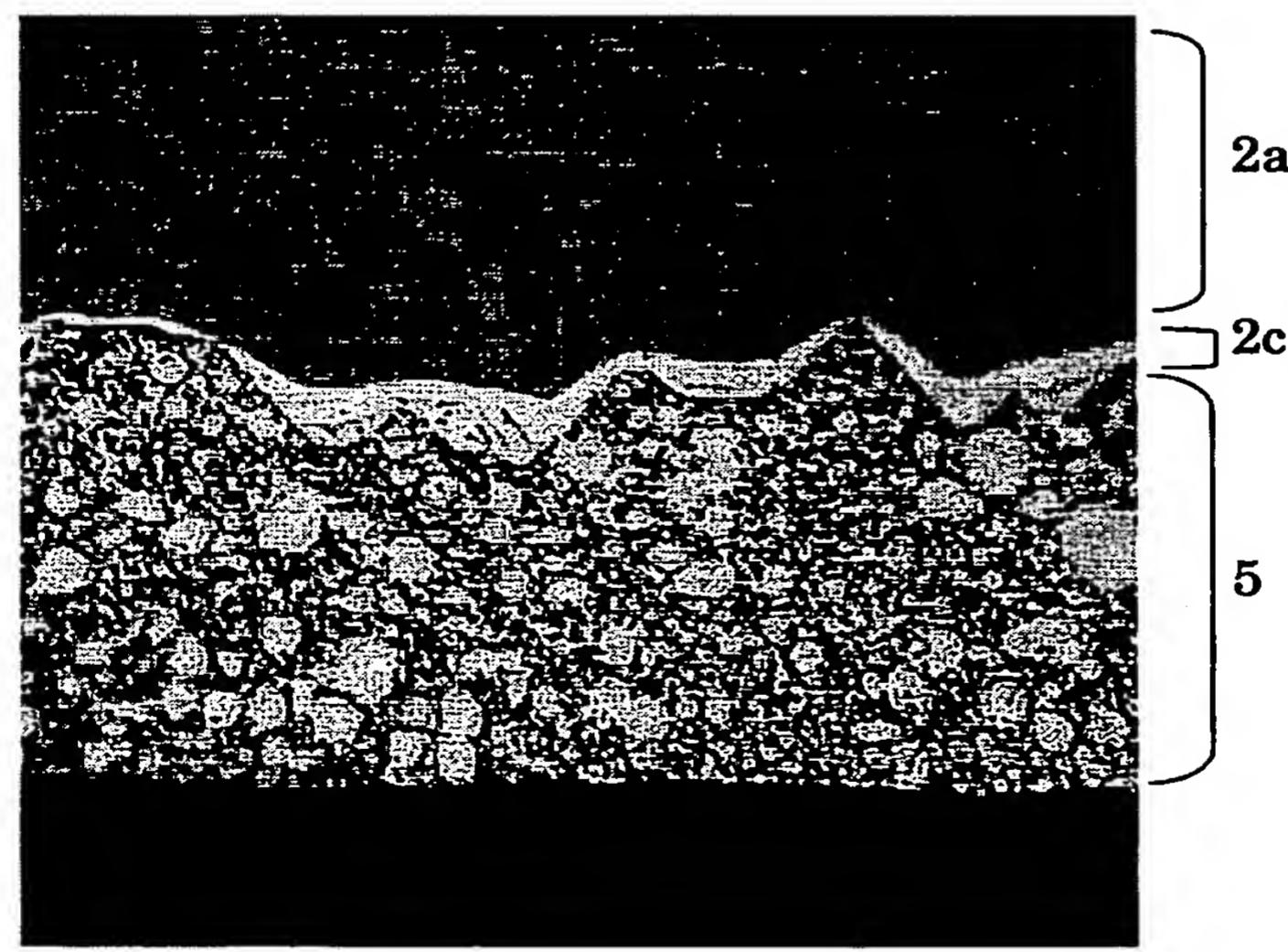


【図3】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Si太陽電池の裏面電極用として用いたとき、Si太陽電池の裏面電極としての機能を維持しつつ、焼成時の電極膜の焼成収縮が小さく、Siウェハの反りを抑えることができる導電性ペーストを提供する。

【解決手段】 Al粉末、ガラスフリット、有機ビヒクル、および該有機ビヒクルに難溶解性または不溶解性の粒子を含有し、この粒子は有機化合物粒子および炭素粒子のうちの少なくとも1種である、Si太陽電池の裏面電極形成用の導電性ペースト。

【選択図】 なし

特願2002-273151

出願人履歴情報

識別番号 [000006231]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号

氏 名 株式会社村田製作所